

PN : JP 09204690 19970805
AN : JP 08014667 19960130
ICM : G11B- 07/24
PA : MITSUI TOATSU CHEM INC
IN : FUKUDA SHIN
IN : YAMAZAKI FUMIHARU
IN : OKAMURA TOMOYUKI
IN : UMEHARA HIDEKI
IN : FUKUDA NOBUHIRO
ET : OPTICAL RECORDING MEDIUM

PROBLEM TO BE SOLVED: To manufacture a highly reliable **optical recording** medium having excellent light resistance at a low cost by a method wherein a metal layer whose main component is silver is employed as a light **reflective** layer.

SOLUTION: A **optical recording** medium is composed of a transparent substrate 10 and a light absorbing layer 20 containing at least organic dyestuff an amorphous transparent oxide layer 30, a light **reflective** layer 40 and a protective layer 50 which are formed on the transparent substrate 10. In the **optical recording** medium, the transparent oxide layer 30 consists of an oxide layer whose main components are amorphous indium oxide and tin oxide and the light **reflective** layer 40 consists of a metal layer whose main component is silver. With this constitution, a recordable **optical recording** medium which shows a high reflectivity over a wide wavelength range and, further, has the excellent light resistance and moisture-resistant characteristics can be manufactured.

COPYRIGHT: (C)1997, JPO

Disk Number : MIJP9708PAJ

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-204690

(43) 公開日 平成9年(1997)8月5日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 1 1 B 7/24	5 3 8	8721-5D	G 1 1 B 7/24	5 3 8 A
		8721-5D		5 3 8 D
	5 3 5	8721-5D		5 3 5 C
7/26	5 3 1	7303-5D	7/26	5 3 1

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平8-14667	(71) 出願人	000003126 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
(22) 出願日	平成8年(1996)1月30日	(72) 発明者	福田 伸 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井 東圧化学株式会社内
		(72) 発明者	山▲崎▼ 文晴 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井 東圧化学株式会社内
		(72) 発明者	岡村 友之 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井 東圧化学株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光記録媒体

(57) 【要約】

【解決手段】 透明基板上に、少なくとも有機色素を含む光吸収層、好ましくは高酸素条件のスパッタ法で作製されるインジウムと錫の酸化物を主体とする非晶質透明酸化物層、銀を主成分とする光反射層および保護層を順次積層してなる光記録媒体。

【効果】 耐高温・高湿性にならびに、耐光性の優れた高信頼性光記録媒体が低コストで提供される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明基板上に、少なくとも有機色素を含有する光吸収層、安定な非晶質透明酸化物層、銀を主成分とする光反射層および保護層を順次積層してなる光記録媒体。

【請求項2】 非晶質透明酸化物層が、高酸素条件のスパッタ法で作製されるインジウムと錫の酸化物を主体とする層である請求項1記載の光記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光記録媒体に関する。さらに詳しくは、いわゆるコンパクトディスク互換で書き込み可能な光ディスクに関し、すなわち、耐光性、耐高温・高湿性に優れる高信頼性かつ安価な光ディスクに関する。

【0002】

【従来の技術】コンパクトディスクで代表される光記録媒体は、記録容量が大きく、ソフトウェアパッケージとしての生産性が高いことから、従来、オーディオソフト、コンピュータソフト、電子出版の媒体として広く用いられている。従来のコンパクトディスクで代表されるような読みだし専用の光記録媒体を作製するには、その透明基板上に記録を転写するための金型が必要である。しかしながら、その金型を作製するコストが高いために、数百枚程度のディスク作製に際してはディスク一枚当たりのコストが相当高くなってしまふ。この問題を解決するために、金型を介して記録ディスクの作製を行うのではなく、ディスクに直接記録することのできる記録可能領域を備える光記録媒体、即ち、コンパクトディスクレコーダブル（以下、CD-R）等として知られるレーザー光による記録可能な光記録媒体が開発されている。以下、CD-Rを例として説明を行う。CD-Rは記録可能であるとともに、再生専用コンパクトディスクと同等な反射率を有するので、情報を記録可能であるとともに、再生専用コンパクトディスクプレーヤーや読みだし専用コンパクトディスクドライブにより再生、読みだし可能であるという特徴を持つ。通常、CD-Rで代表されるような記録可能な光記録媒体は、透明基板上に、有機色素からなる光吸収層、金属からなる光反射層、および紫外線硬化樹脂からなる保護層を順次積層することにより作製される。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】既に実用化、市販されているCD-Rにおいては、読み出し用の780nmの波長のレーザー光に対する65%以上の高反射率得ること、ならびに、光反射層のマイグレーションや化学反応に基づく反射率の低下を防止するために、光反射層として安定性を有する金および金を主成分として合金が使用されているが、金は高価であるために製造コスト削減を行う上での障害となっている。一方、製造コスト削減の

ために、金と同等な反射率を有する銀、アルミニウム、銅などの金属およびこれらを主成分とする合金を光反射層として用いた場合には、マイグレーションや化学反応に基づく反射率の低下やエラーの増加などのディスク特性の経時を生じやすいため、長期の保存に耐え得るような高信頼性のCD-Rの作製は困難であった。また、銀を安定化させるために金や白金族を添加することが有効であるが、この方法では安価に製造するという意味が薄れてしまふ。

- 10 【0004】これに対して、耐食性向上のためにステンレス鋼などのような耐食性の合金を用いることが提案されているが、これらの多くは耐食性を発揮するために必要な添加成分が多量となるために、合金の反射率が低くなってしまふ。また、防食機構が合金の表面に不導体皮膜を形成させるもので有るため、反射膜として用いた場合、反射率の低下は避けられなかった。さらに、金を用いた場合には、現在、記録ならびに読み出しに用いられていレーザー光の波長780nmより短波長となるに従って反射率が低下する。そのため、将来実用化が予想される、現行CD-Rより、より記録密度の高い光記録媒体においては、現在より、より短波長の記録および読みだし用のレーザーが用いられることが予想されるために、反射層として金を用いることは必ずしも好ましいことではなく、銀やアルミニウムのように可視光領域の全域に渡って高い反射率を有する金属を反射層として用いることが好ましい。

【0005】

- 30 【課題を解決するための手段】本発明は、上記従来技術を鑑みて発明されたものであり、高安定性を有する金を光反射層として用いた光記録媒体と同等の耐久性および信頼性を保持しつつ、金より安価な銀を光反射層として使用することを可能とすることにより、記録可能光記録媒体を安価に製造するとともに、より広い波長範囲での光反射率を向上させ、高密度記録に対応した光ディスクを提供することを目的とする。

- 40 【0006】本発明者らは上記問題について鋭意検討を重ねたところ、図1に断面構造を示す如く、透明基板10上に、少なくとも、有機色素を含有する光吸収層20、非晶質透明酸化物層30、光反射層40、保護層50からなる光記録媒体において、透明酸化物層に非晶質のインジウムと錫を主体とした酸化物を用い、金属反射層に銀を主体とした金属層を用いることにより、広波長範囲で高い反射率が得られかつ、優れた耐光性ならび耐湿熱特性を有する記録可能光記録媒体が作製可能であることを見出し本発明を完成するに至った。なお、図1においては簡単のため透明基板に通常形成される溝は省略されている。

- 50 【0007】すなわち、本発明は、(1)透明基板上に、少なくとも有機色素を含有する光吸収層、安定な非晶質透明酸化物層、銀を主成分とする光反射層および保

護層を順次積層してなる光記録媒体、(2)非晶質透明酸化物層が、高酸素条件のスパッタ法で作製されるインジウムと錫の酸化物を主体とする層である(1)の光記録媒体に関するものである。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明に用いる透明基板の材質としては、ポリカーボネート、ポリメタクリル酸メチル、非晶質ポリオレフィン等のプラスチック、あるいはガラスのように可視光に対する光透過率の高い材料を好適に用いることができる。これらの透明基板は、通常、厚み

1~2mm程度で、同心円状あるいは螺旋状に案内溝を形成したものが用いられる。

【0009】光吸収層の材質としては、有機色素であるフタロシアニン系色素、ナフタロシアニン系色素、シアニン系色素、スクアリリウム系色素、クロコニウム系色素、アズレニウム系色素、トリアリールアミン色素、アントラキノン系色素、含金属アゾ系色素、ジチオール金属錯体系色素、インドアニリン金属錯体色素、分子間型CT色素等が好適であり、これらの色素を単独あるいは、2種類以上を混合して用いる。通常は、これらの色素材料に、劣化防止剤、バインダー等を添加して用いられることは当業者の理解するところである。フタロシアニン系色素の具体例としては、例えば、特開平3-62877号、特開平3-141582号、特開平3-215466号に記載されている色素が挙げられる。有機色素を含有する光吸収層の形成方法としては、有機色素を有機溶媒に溶解し、透明基板上に直接あるいは他の層を介してスピコートする方法を好適に用いることができる。

【0010】光吸収層の膜厚は、記録に用いるレーザー光などの記録光のパワーに対する記録感度、性能係数を考慮して、使用する波長、反射層の光学定数、光吸収層の材質に応じて適宜選択されることは当業者の容易に理解するところであり、通常は、10nm~5μmである。スピコートにおいては、有機色素を有機溶媒に溶解した液の濃度やスピコート時の回転数等を適宜変更することにより、また、蒸着法を用いる場合には蒸着時間や蒸着時のパワーを適宜変更することにより容易に調整可能であることは、当業者の理解するところである。また、光吸収層は、透明基板の片面に設けても両面に設けても良い。

【0011】本発明の非晶質透明酸化物層には、好ましくは、高酸素条件でスパッタしたインジウムと錫を主体とする酸化物を用いる。スパッタ法では、合金ターゲットおよび焼結体のターゲットどちらでも使用しうが、焼結体の方が製造条件の安定性と再現性という面では好ましい。インジウムと錫を主体とする酸化物とは、一般に言うところのインジウム-錫酸化物であり、ITOと呼ばれているものはこの範疇にはいる。錫の含有量と

10~30重量%である。酸化錫が入らない場合、非晶質が安定になりにくく、一方、錫が多い場合は、スパッタのターゲットの作製が、焼結体ターゲットを用いる場合には、酸化錫が難焼結材料であるため困難になる。

【0012】本発明で言うところの高酸素条件とは、スパタリング法においてスパッタガスであるアルゴンと酸素の分圧比もしくは流量比を、比抵抗が最小になるアルゴンと酸素の分圧比において、酸素が過剰となる条件でスパッタすることを言う。図2に、酸化錫を20重量%含有するITOターゲットを用いて、石英ガラス基板上に形成したITO薄膜の比抵抗の酸素分圧依存性を示す。この条件においては、基板の加熱は特にせずにアルゴン分圧は 1×10^{-3} Torr一定として薄膜を形成した。従ってスパッタ中の全圧は分圧の和になるように変化している。

【0013】図2から分かるように、酸素分圧を上昇させていくと、比抵抗はあるところで最小となり、すなわち本例では、 1.5×10^{-5} Torrで比抵抗は最小となる。この条件よりもさらに酸素分圧を上昇させると比抵抗はまた高くなることが分かる。ITO薄膜を作製するときにはこの比抵抗が最小となる酸素分圧で薄膜を通常作製するが、本発明で言うところの高酸素条件とは、この通常好ましい酸素分圧よりも高い分圧である。高酸素条件をより具体的な例で示せば、比抵抗が最小になる酸素分圧を P_{min} とすると、高酸素条件の酸素分圧 P_o は、 $P_o = 1.2 \times P_{min} \sim 5 \times P_{min}$ と言える。しかしながら、酸素分圧を上昇させる方向は、成膜速度低下やアニール後の比抵抗の上昇といったことを問題にしなければ、特に限定する必要はない。また、この様な値は、装置に依存する値であることは当業者には、容易に理解できることであって、装置毎に図2にあたるデータを用意し、高酸素条件を決めることができることは当業者が容易に理解できよう。

【0014】このように、高酸素条件でスパッタすることで安定な非晶質構造を持つITO膜が得られるのである。かくして、作製されたITO膜の電気伝導を担うキャリア電子は酸素欠損により生成されるものと、ドーパントである錫により生成されるものがあるが、酸素分圧の高い条件で作製したITO膜は、電子密度が低くそのため比抵抗が約 $1 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上と大きくなるのが特徴である。これは、酸素欠損が少ない高品質のITOになっているためである。そのため、電気抵抗が特に低いものが要求される場合には、成膜後アニールすることによって抵抗を下げるができる。アニールにより抵抗が低下するのは、ドーパントである錫の活性化によるものであると思われるが、詳細は不明である。また、かくして作製されたITO膜は80乃至150℃100時間のアニール処理によっても、驚くべきことに、結晶化しないのである。本用途において該透明酸化物層の膜厚は、特に反射特性に影響しない程度が適宜は好す

しく、すなわち、5~100nmが好ましく、より好ましくは10~50nmであり、さらにより好ましくは10~30nmである。逆に、反射特性を制御したい場合には、適宜、注目する光の波長の二分の一や四分の一の厚さを屈折率で除した値を用いることができることは設計条件の範囲内であろう。

【0015】非晶質透明酸化物層の原子組成は、オージェ電子分光法(AES)、誘導結合プラズマ法(ICP)、ラザフォード後方散乱法(RBS)等により測定できる。また、これらの膜厚は、オージェ電子分光の深さ方向観察、透過型電子顕微鏡による断面観察等により測定できる。また、ITO膜の結晶性はX線回折法(XRD)や電子線回折法によって判定できる。

【0016】本発明において光反射層には、銀を主成分とした金属層を用いる。かかる金属層に金、白金、パラジウム等の貴金属を適量添加することが、金属層の耐湿熱特性を向上させることに有効であることは当業者ならば容易に類推できるであろう。また、添加金属としては、錫、カドミウム、チタン、インジウムも耐湿熱性を向上させることに有効であることは公知である。組成の確認は、蛍光X線分析方により容易に行うことができる。また、膜にした場合の深さ方向の分析は、スパッタ法を用いたオージェ電子分光法等により決定することもできる。光反射層は、光吸収層上に直接または他の層を介して、スパッタリング法、真空蒸着法により形成され、50~200nmの膜厚の多結晶膜とするのが好適である。合金のスパッタリング法による形成においては、ターゲットに合金を用いてスパッタする。一般にターゲットの組成と成膜された膜の組成は、偏析、選択スパッタリング、計測機器上の誤差等の原因により必ずしも完全に一致しないが、ターゲットの組成と膜の組成に生じる差は本発明に大きな影響を与えるものではない。さらに必要に応じて、光反射層の表面に対してトリジアンチオール系化合物やベンゾイミダゾール系化合物で表面処理を行ってもよい。

【0017】光反射層上に形成する保護層としては、アクリル系の紫外線硬化樹脂等の硬質性の材料を用いることが好ましい。通常、光反射層上に直接または他の層を介してスピンコート法により厚み2~20μmで塗布した後、紫外線照射により硬化させて形成される。

【0018】

【実施例】以下に、実施例および比較例を上げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない範囲で、以下の実施例に限定されるのではない。

<実施例1>透明基板として記録可能コンパクトディスク用に周期的に蛇行したトラッキング溝を設けた直径120mm、厚さ1.2mmのポリカーボネート基板を用いた。光吸収層には、フタロシアニン系色素、すなわち、フタロシアニンを構成する4つのベンゼン環のそれぞれ

シ基を有するPd・フタロシアニンの3.5重量%ジメチルシクロヘキサン溶液を、案内溝をもつポリカーボネート樹脂基板(直径120mmφ、厚さ1.2mmの円盤)に2000rpmでスピンコートし、70℃で2時間乾燥して100nmの膜厚の光吸収層を形成した。

【0019】次に、この光吸収層の上に、ITOターゲット(酸化錫20重量%)を用いたスパッタリング法により、酸素分圧が 4.5×10^{-5} Torrに、アルゴン分圧が 1×10^{-3} Torrになるようにガスを導入し、透明酸化物層を30nm形成した。この透明導電層の比抵抗を測定したところ、 $2.2 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。なお、上記酸素分圧は図2から分かるように本発明でいう高酸素条件である。

【0020】さらに、この記録層上に、スパッタリング法により銀のターゲットを取り付け、銀の光反射層を形成した。この光反射層の組成を蛍光X線により分析したところ、銀96.6重量%、インジウム3.4重量%であった。さらに、この反射層の上に紫外線硬化樹脂SD-17(大日本インキ化学工業製)をスピンコートした後、紫外線を照射して厚さ6μmの保護層を形成し、光記録媒体を作製した。

【0021】この光記録媒体を780nm半導体レーザーヘッドを搭載したフィリップス社製ライター(CDD-521)を用いて、線速度2.8m/s、レーザーパワー9.5mWでEFM信号を記録した。得られた光記録媒体について、温度85℃、湿度85%の条件で500時間の高温高湿試験を行い、また、5sun(500mW/cm²)の光照射試験を60℃で100時間行い、試験前後での反射率およびC1エラーの変化を測定した。その結果、高温高湿試験後においても、光照射試験後においても、わずかな反射率の低下とC1エラーの増加が見られただけであった。その結果を表1に示す。高温高湿試験前後での透明酸化物層の結晶性をX線回折法で調査したところ、構造は非晶質であった。

【0022】<比較例1>実施例1と、非晶質透明酸化物層を形成しない以外は同様の手順で光記録媒体を作製した。さらに、この光記録媒体を実施例1と同様に評価したところ、反射率の著しい低下とC1エラーの大幅な増加が見られた。その結果を表1に示す。

<比較例2>実施例1と、透明酸化物層作製時の酸素分圧を 1.5×10^{-5} Torrにした以外は同様の手順で光記録媒体を作製した。透明酸化物の比抵抗は $8 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。なお、上記酸素分圧は図2から分かるように比抵抗が最小となる酸素分圧である。さらに、この光記録媒体を実施例1と同様に評価したところ、反射率の著しい低下とC1エラーの大幅な増加が見られた。その結果を表1に示す。高温試験高温前後での透明酸化物層の結晶性をX線回折法で調査したところ、構造は試験前後で非晶質から結晶性を有するものに変化していた。

【0023】＜実施例2＞実施例1と、透明酸化物層を形成する手段がターゲットとしてインジウム-20重量%錫合金を使用しアルゴンが 1×10^{-3} Torr酸素が 8×10^{-4} になるように導入し形成した以外は同様の手順で光記録媒体を作製した。なお、上記酸素分圧は本発明でいう高酸素条件のものである。透明酸化物層の比抵抗を測定したところ、 $4 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。さらに、この光記録媒体を実施例1と同様に評価したところ、わずかな反射率の低下とC1エラーの増加が見られただけであった。その結果を表1に示す。高温高湿試験前後での透明酸化物層の結晶性をX線回折法で調査したところ、構造は非晶質であった。

* 【表1】
表1

	反射率			C1エラー		
	試験前	高温高湿試験	光照射試験	試験前	高温高湿試験	光照射試験
実施例1	71	68	69	3	17	11
比較例1	73	65	63	3	178	202
比較例2	70	64	64	2	258	167
実施例2	71	69	69	2	18	10
比較例3	71	63	64	3	156	273

【0026】表1から次のことが明らかである。実施例1～2より、高酸素条件で作製した非晶質なITOからなる透明酸化物層を、光吸収層と光反射層の間に有し、光反射層が銀を主体とする金属層である光記録媒体において、高温高湿試験後においても特性が劣化することがなく、また、光照射試験後でも特性が劣化しないことがわかる。一方、該透明酸化物層を比抵抗が低くなる条件で作製した場合はインジウムの含有量が充分に多くない場合は、高温高湿試験後においても、光照射試験後においても特性が著しく劣化することがわかる。

【0027】

【発明の効果】本発明によれば、耐高温・高温性になら※

* 【0024】＜比較例3＞実施例2と、透明酸化物層作製時の酸素分圧を 4×10^{-4} Torrにした以外は同様の手順で光記録媒体を作製した。なお、上記酸素分圧は通常使用する比抵抗が最小のものである。透明酸化物層の比抵抗は $9 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。さらに、この光記録媒体を実施例1と同様に評価したところ、反射率の著しい低下とC1エラーの大幅な増加が見られた。その結果を表1に示す。高温高湿試験前後での透明酸化物層の結晶性をX線回折法で調査したところ、構造は試験前後で非晶質から結晶性を有するものに变化していた。

【0025】

* 【表1】
表1

※びに、耐光性の優れた高信頼性光記録媒体が低コストで製造可能となるために、工業上極めて有用である。

【図面の簡単な説明】

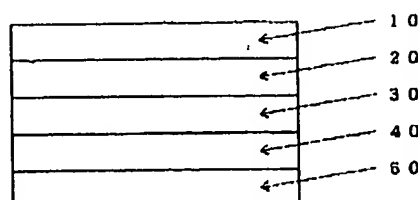
【図1】本発明の光記録媒体の層構成の断面の模式図

【図2】酸素分圧と比抵抗の関係を示す図

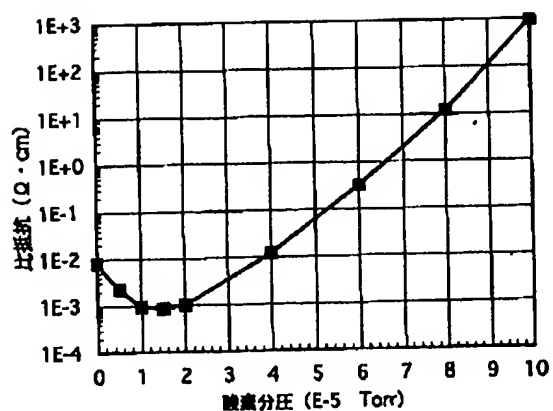
【符号の説明】

- 10 透明基板
- 20 有機色素を含有する光吸収層
- 30 非晶質透明酸化物層
- 40 光反射層
- 50 保護層

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 梅原 英樹
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内

(72)発明者 福田 信弘
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.